# Versuche zur chemischen Nachahmung der Kolbe'schen Elektrosynthese bei den Salzen der Cyanessigsäure und β-Isoamyloxy-propionsäure sowie über die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd mit ultraviolettem Licht

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

ALBERT SCHNIDER

aus Basel

---

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1943

# Versuche zur chemischen Nachahmung der Kolbe'schen Elektrosynthese bei den Salzen der Cyanessigsäure und β-Isoamyloxy-propionsäure sowie über die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd mit ultraviolettem Licht

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ALBERT SCHNIDER
aus Basel

---

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 25. Februar 1943.

Prof. Dr. *H. Erlenmeyer*

Dekan.

Herrn *Albert Schnider* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 25. Februar 1943 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 25. Februar 1943 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Versuche zur chemischen Nachahmung der Kolbe'schen Elektrosynthese bei den Salzen der Cyanessigsäure und β-Isoamyloxypropionsäure sowie über die Zersetzung von Di-benzoylperoxyd mit ultraviolettem Licht*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII, Fasciculus Primus und Sextus; Volumen XIV, Fasciculus Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0188

## Über die *Kolbe*'sche Synthese bei der Cyanessigsäure.

Im Jahre 1871 veröffentlichte *G. E. Moore*[1]) aus dem *Kolbe*'schen Laboratorium einen Bericht über die Elektrolyse der Cyanessigsäure, den er nur als vorläufige Mitteilung bezeichnete; eine weitere Veröffentlichung ist nicht erfolgt. Es gelang ihm, aus den Produkten der Elektrolyse von 200 g Cyanessigsäure (in Form ihres Natriumsalzes) Äthylendicyanid zu isolieren; er erwähnt ausserdem eine reichliche Gasentwicklung und die Bildung von Zersetzungsprodukten. Da Angaben über die (geringe) Ausbeute an Äthylen-dicyanid fehlen, so ging die Beobachtung *Moore*'s als eine der *Kolbe*'schen Äthan-Synthese ähnlich glatt verlaufende Reaktion in die Literatur über[2]). Wir haben schon so häufig Gelegenheit gehabt, uns vom allzugrossen Optimismus der älteren Forscher im Gebiet der organischen Elektrochemie zu überzeugen, dass uns eine Nachprüfung der Elektrolyse der Cyanessigsäure wünschenswert erschien.

Lösungen des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure wurden zwischen Platinelektroden in einem durch strömendes Wasser gekühlten Gefäss elektrolysiert. Es erwies sich als vorteilhaft, dem Salz eine äquivalente Menge freier Cyanessigsäure zuzusetzen, denn neutrale Lösungen werden im Verlauf des Versuchs alkalisch und dann tritt Verseifung zu Malonat unter Freiwerden von Ammoniak ein. Dass auch in saurer Lösung eine weitgreifende Veränderung der Cyanessigsäure stattfindet, erkennt man an der sofort nach Stromschluss an der Anode auftretenden und sich mehr und mehr vertiefenden Braunfärbung, und am Geruch nach Blausäure und Formaldehyd.

Zur Gewinnung des Äthylen-dicyanids wurde die Lösung mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und mit Chloroform zehnmal gründlich ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms bleibt ein festwerdender bräunlicher Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 54,5° schmolz[3]).

0,5 g davon (aus mehreren Elektrolysen gesammelt) wurden mit alkoholischer Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs auf dem Wasserbade verseift. Die entstandene Bernsteinsäure wurde

[1]) B. **4**, 519 (1871).

[2]) Vgl. z. B. *A. Moser*, Die elektrolyt. Prozesse der org. Chemie, 1910, S. 31; *Beilstein*, Hdb., 4. Aufl., Bd. II, S. 584, 615.

[3]) *Beilstein*, 4. Aufl. Bd. II, S. 615; *Moore* hatte an seinem Präparat den Smp. 37,8° beobachtet.

der kräftig angesäuerten Lösung mit Äther entzogen und aus Wasser umkrystallisiert; Smp. 186°.

0,1839 g Subst. gaben 0,2737 g $CO_2$ und 0,0803 g $H_2O$

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,66 H 5,12%

Gef. „ 40,56 „ 4,88%

Wir konnten somit die Angaben *Moore*'s, dass bei der Elektrolyse von cyanessigsauren Salzen Äthylen-dicyanid entsteht, bestätigen. Doch ist es mit der Ausbeute schlecht bestellt, sie entspricht bei weitem nicht der Gleichung:

$$\begin{matrix} CN\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ CN\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix} + O + 2\ \text{Faraday} = \begin{matrix} CN—CH_2 \\ | \\ CN—CH_2 \end{matrix} + 2\ CO_2 + H_2O \qquad (1)$$

mit 40,0236 g $C_4H_4N_2$ für je 1 Faraday, wie folgende Tabelle I zeigt:

**Tabelle I.**

| No. | Elektrolyt | Anod. Stromdichte Amp./cm² | Strommenge Amp.-Min. | $C_2H_4(CN)_2$ g | Stromausbeute % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5,05 g $CN\cdot CH_2\cdot COOH$ 10 cm³ $H_2O$ neutr. mit 50-proz. KOH | 0,125 | 95,6 (0,0593 Far.) | — | — |
| 2 | „ | 5,0 | „ | — | — |
| 3 | 20,2 g $CN\cdot CH_2COOH$ 40 cm³ $H_2O$ neutr. mit 50-proz. KOH | 0,125 | 382,4 (0,2376 Far.) | Spur | — |
| 4 | „ | 5,0 | „ | 0,0208 | 0,22 |
| 5 | 5,05 g $CN\cdot CH_2\cdot COOH$ 10 cm³ $H_2O$, neutr. mit 50-proz. KOH, + 2,5 g $CN\cdot CH_2\cdot COOH$ | 0,125 | 95,6 | 0,0185 | 0,78 |
| 6 | „ | 5,0 | „ | 0,0321 | 1,35 |
| 7 | 20,2 g $CN\cdot CH_2COOH$ 40 cm³ $H_2O$, neutr. mit 50-proz. KOH, + 10 g $CN\cdot CH_2\cdot COOH$ | 0,125 | 382,4 | 0,0647 | 0,68 |
| 8 | „ | 5,0 | „ | 0,1228 | 1,29 |

Der Hauptanteil der Stromarbeit entfällt nicht auf die Synthese des Äthylen-dicyanids, sondern auf eine andere Reaktion mit der Cyanessigsäure, die im wesentlichen Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd liefert, und für die wir vorläufig die Gleichung

$$CN\cdot CH_2\cdot COOH + O + 2\ \text{Faraday} = HCN + CH_2O + CO_2 \qquad (2)$$

aufstellen. Dieser Gleichung würden folgende Ausbeuten je 1 Faraday entsprechen: 13,508 g HCN, 15,008 g $CH_2O$ und 22 g $CO_2$. Bei einem richtigen oxydativen Abbau nach der Gleichung

$$CN\cdot CH_2\cdot COOH + 3\ O + 6\ \text{Faraday} = HCN + 2\ CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

würden sich die Ausbeuten vermindern auf 4,5027 g HCN und 14,666 g $CO_2$ für je 1 Faraday, während kein Formaldehyd mehr auftreten würde.

Um die Ausbeute an den genannten Stoffen zu bestimmen, wurde eine mit der äquivalenten Menge freier Säure versetzte Lösung des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure in einem starkwandigen weiten Reagenzglas mit seitlichem Rohransatz zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Die entweichenden Gase wurden, nach dem Trocknen in einem Calciumchloridrohr, durch zwei gewogene Kaliapparate mit konz. Silbernitratlösung[1]) und dann durch einen ebenfalls gewogenen Kaliapparat mit konz. Kaliumhydroxyd geleitet. Nach Durchsenden der gewünschten, durch ein Coulombmeter kontrollierten Strommenge wurde ein Luftstrom durch den Elektrolyten durchgesaugt und so die Reste der Gase in die Absorptionsapparate geführt, deren Gewichtszunahme dann festgestellt wurde. Mehr als die Hälfte der Blausäure blieb im Elektrolyten gelöst und wurde dort nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure als Silbercyanid gefällt.

Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgte in besonderen Versuchen, indem der Elektrolyt nach Zusatz von 2-n. Schwefelsäure zur Hälfte abdestilliert wurde. Das in gekühlter Vorlage aufgefangene Destillat wurde mit Silbernitrat von Blausäure befreit, das überschüssige Silbernitrat mittels Kaliumchlorid herausgeschafft und nach dem Abfiltrieren der Silberniederschläge im Filtrat der Formaldehyd nach der *Romjin*'schen Methode jodometrisch bestimmt.

Die folgende Tabelle II gibt die Ausbeuten an Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd, die der Gleichung (2) nach im Molekularverhältnis 1 : 1 : 1 stehen sollten; in Wirklichkeit aber beträgt die Blausäureausbeute weniger als die Hälfte, sie entspricht eher der Gleichung (3). Die Formaldehydausbeute tritt noch mehr zurück, aber der Umstand, dass überhaupt Formaldehyd entsteht, beweist, dass zum mindesten teilweise die Reaktion nach Gleichung (2) verläuft. Berechnet man die Ausbeute an Kohlendioxyd auf 1 Faraday, so erreicht sie mit der Stromdichte 8 Amp./cm² fast genau den für Gleichung (2) berechneten Wert, was als der beste Beweis für die Gültigkeit jener Gleichung gelten darf.

Die Bildung des Äthylen-dicyanids lässt sich als *Kolbe*'sche Reaktion auffassen und auf die intermediäre Bildung des Peroxyds der Cyanessigsäure zurückführen. Dieses Peroxyd muss sicherlich äusserst unbeständig sein, da nach der Regel von *J. Böeseken* und *H. Gelissen*[2]) Säuren, deren Anhydride leicht hydratisierbar sind, nur schwer Peroxyde geben. Dementsprechend ist die Ausbeute an Äthy-

[1]) Die Austrittsöffnungen für die Gase im Kaliapparat müssen mindestens 2,5 mm weit sein, weil sie sonst durch den Silbercyanidniederschlag verstopft werden.

[2]) Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **28**, 627 (1925).

lendicyanid bei der Elektrolyse niedrig, und die Kohlendioydentwicklung geht bei den Versuchen 15 und 16 mit der höchsten Stromdichte nur ein wenig über das nach der Gleichung (2) berechnete Mass hinaus, während Gleichung (1) 44 g $CO_2$ für 1 Faraday verlangen würde.

**Tabelle II.**

Elektrolyt: 6,15 g $CN \cdot CH_2 \cdot COOK$ + 4,25 $CN \cdot CH_2 \cdot COOH$ in 20 $cm^3$ $H_2O$
(2,5-n. an Salz und freier Säure)

| No. | Anod. stromdichte Amp./$cm^2$ | Strommenge Amp.-Min. | $CO_2$ g | $CO_2$ pro Far. | HCN Elektrolyt g | HCN Vorlage g | HCN Total | Strommenge Amp.-Min. | $Na_2S_2O_3$ 0,13-n. $cm^3$ | $CH_2O$ g | Verhältnis $CO_2 : HCN : CH_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 0,125 | 42,0 | 0,3391 | | 0,0508 | 0,0276 | | 14,01 | 1,40 | | |
| 10 | „ | 44,7 | 0,3490 | | 0,0526 | 0,0310 | | 22,23 | 2,10 | | |
| | Mittel | 43,3 | 0,3440 | 12,78 | 0,0517 | 0,0293 | 0,0810 | 18,17 | 1,75 | 0,0034 | 1:0,38:0,035 |
| 11 | 0,5 | 113,9 | 1,2388 | | 0,1255 | 0,0600 | | 37,97 | 3,23 | | |
| 12 | „ | 66,3 | 0,7117 | | 0,0746 | 0,0382 | | 33,22 | 3,15 | | |
| | Mittel | 90,1 | 0,9752 | 17,41 | 0,1001 | 0,0491 | 0,1492 | 35,6 | 3,19 | 0,0062 | 1:0,25:0,023 |
| 13 | 4,0 | 75,02 | 0,8330 | | 0,0626 | 0,0390 | | 25,01 | 1,70 | | |
| 14 | „ | 74,8 | 0,8211 | | 0,0615 | 0,0392 | | 24,94 | 1,74 | | |
| | Mittel | 74,9 | 0,8270 | 17,77 | 0,0621 | 0,0391 | 0,1012 | 24,98 | 1,72 | 0,0033 | 1:0,20:0,018 |
| 15 | 8,0 | 59,9 | 0,8200 | | 0,0413 | 0,0301 | | 19 91 | 1,18 | | |
| 16 | „ | 119,4 | 1,6451 | | 0,0804 | 0,0521 | | 39,80 | 2,41 | | |
| | Mittel | 89,6 | 1,2325 | 22,1 | 0,0608 | 0,0411 | 0,1019 | 29,85 | 1,79 | 0,0035 | 1:0,14:0,013 |

Es gelang uns immerhin, das Di-cyanacetyl-peroxyd durch Synthese darzustellen, indem wir das ebenfalls unbeständige Cyanacetylchlorid[1]) in ätherischer Lösung mit Bariumperoxyd-hydrat in Reaktion brachten. Man setzt dabei vorteilhaft Calciumchlorid zur Bindung des freiwerdenden Wassers zu. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein Rückstand, der im günstigsten Fall 13 % Peroxyd enthielt. Nach kurzer Zeit war aber jede Oxydationskraft verschwunden.

Die Cyanessig-persäure, die durch Wasser aus dem Di-cyanacetyl-peroxyd leicht entsteht, liess sich etwas glatter darstellen, durch Einwirkung von Cyanacetyl-chlorid auf reines Hydroperoxyd in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur; wir erhielten beispielsweise in einem Versuch aus 5 g Cyanacetyl-chlorid in 12,5 $cm^3$ Äther mit 1,65 g 98-proz. Wasserstoffperoxyd 3,0051 g Produkt mit einem

[1]) *E. Mulder*, Bl. [2] **29**, 533 (1878); es polymerisiert sich rasch zu einem dunkelroten festen Stoff. Vgl. auch *G. Schroeter*, D. R. P. 453368 v. 15./11. 1924, Synthese von 5-Halogen-2,3-dioxy-pyridin-2-carbonsäurenitril durch Kondensation von Cyanacetyl-chlorid.

Gehalt von 35,57 % $CN \cdot CH_2 \cdot COOOH$, was einer Ausbeute von 22 % entspricht.

Diese Persäure zerfällt nun schon beim Erwärmen im Wasserbad, und in den entweichenden Gasen lassen sich qualitativ Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd nachweisen, entstanden nach der Gleichung

$$CN \cdot CH_2 \cdot COOOH \rightarrow (CN \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2) \rightarrow HCN + CH_2O + CO_2 \qquad (4)$$

Es sind dies dieselben Produkte, wie sie bei der Elektrolyse erhalten wurden, so dass wir zum Schluss kommen, die Gleichung (4) müsse mit Gleichung (2) vereinigt werden, und die Elektrolyse der Cyanessigsäure verlaufe im wesentlichen nach der *Hofer-Moest*'schen Reaktion und liefere als Hauptprodukt Cyanessig-persäure, deren Zersetzung an der Anode zu Blausäure, Formaldehyd und Kohlendioxyd führe. Bei der Elektrolyse ist nur wenig Formaldehyd zu finden, weil er weiter oxydiert wird. Gesteigerte Stromdichte begünstigt wohl die *Kolbe*'sche bzw. *Hofer-Moest*'sche Reaktion, doch wird auch der Abbau gefördert, so dass in Tabelle II mit steigender Stromdichte Blausäure und Formaldehyd gegenüber dem Kohlendioxyd mehr und mehr zurücktreten.

## Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch ultraviolettes Licht.

Wenn Di-acidyl-peroxyde als Zwischenprodukte der *Kolbe*'schen Elektrosynthese auftreten, so muss man erwarten, dass diese Di-acidyl-peroxyde ihrerseits durch geeignete Mittel auch ohne Elektrolyse unter Kohlendioxydabspaltung in die synthetischen Kohlenwasserstoffe übergehen. Bei der Zerlegung der Peroxyde durch Erwärmen tritt aber Explosion ein, und dabei steigert sich die Temperatur derart, dass die primär gebildeten Kohlenwasserstoffe oft sekundäre pyrochemische Umwandlungen erleiden; man erhält beispielsweise bei der thermischen Zersetzung des äusserst explosiven Di-acetyl-peroxyds mehr Methan als Äthan.

Ein Fortschritt in dieser Richtung ist nun *Oswald James Walker*[1]) zu verdanken, dem es gelang, Di-acetyl-peroxyd durch Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe fast glatt in Kohlendioxyd und Äthan zu spalten; bei dem von ihm mit *d* bezeichneten Versuch[2]) erhielt er beispielsweise (abgesehen von untergeordneten Mengen von Äthy-

[1]) Soc. **1928**, 2044. [2]) Loc. cit. 2044.

len, Sauerstoff und Kohlenoxyd) auf 68,4 Vol. Kohlendioxyd 23,6 Vol. Äthan neben 3,9 Vol. Methan, während eine Zersetzung nach der Gleichung

$$CH_3 \cdot COO \cdot OOC \cdot CH_3 = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

auf 2 Vol. $CO_2$ 1 Vol. $C_2H_6$ liefern müsste. Die Ausbeute an Äthan erreichte demnach 69% des nach dem entwickelten Kohlendioxydvolumen zu erwartenden.

*O. J. Walker* zieht freilich aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Zersetzung des Di-acetyl-peroxyds durch ultraviolettes Licht nicht in einer einfachen Spaltung in Kohlendioxyd und Äthan beruhe. Er betont dann namentlich, dass beim explosiven Zerfall hauptsächlich Methan und Kohlendioxyd sich bilden. Will man aber diese Reaktion formulieren, so entsteht die grosse Verlegenheit, die Stoffe Methan und Kohlendioxyd mit der Formel des Di-acetyl-peroxyds zu verknüpfen; ohne wasserstoffärmere Nebenprodukte, die sich in den Rückständen der Zersetzungsversuche befinden müssen, ist das unmöglich. Nur die Untersuchung dieser (allerdings schlecht charakterisierten, oft verkohlten) Nebenprodukte wäre imstande, den Verlauf der thermischen Zersetzung restlos aufzuklären. Ausserdem wird in der herangezogenen Arbeit der Zusammenhang der Acetatelektrolyse mit den Elektrolysen der homologen Säuren zu wenig berücksichtigt, die durch die Peroxyd- und Persäure-Hypothese (für die Fälle, wo Alkohole und ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen) unter einem Gesichtspunkt zusammengefasst werden[1]).

Um an einem bekannten Beispiel die Wirkung des ultravioletten Lichtes kennen zu lernen, wählten wir das Di-benzoyl-peroxyd; allerdings handelt es sich dabei nicht um die Nachahmung einer *Kolbe*schen Elektrosynthese, aber dieses Peroxyd bot den Vorzug, dass seine thermischen Zersetzungen unter den verschiedensten Bedingungen genau untersucht sind[2]).

[1]) Es sei uns hier gestattet, noch zwei kleine Missverständnisse in der Publikation von *O. J. Walker* richtig zu stellen. Er weist darauf hin, dass *R. E. Gibson*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **44**, 151 (1924), bei der Elektrolyse von Trichloressigsäure Hexachloräthan erhielt, und bemerkt dazu, das nach der Peroxydtheorie als Zwischenprodukt anzunehmende Di-trichloracetyl-peroxyd existiere nicht. *H. Gelissen*, Proefschrift Delft 1925, S. 46, hat aber das Peroxyd dargestellt und gezeigt, dass es beim Zerfall unter anderem nach der *Kolbe*'schen Reaktion Hexachloräthan liefert. — Ferner sagt *O. J. Walker*, die einzige elektrolytische Bildung von Methan aus Acetaten sei durch *Baur* mit kommutiertem Gleichstrom verwirklicht worden, Z. El. Ch. **29**, 105 (1923). Aber schon *J. Petersen* hat bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbiacetat bei 155° (und mit anderen ähnlichen Mischungen) mit Gleichstrom Methan neben Äthan erhalten, Z. El. Ch. **20**, 328 (1915). Über die Bedeutung der höheren Temperatur dabei siehe *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 81 (1930).

[2]) *Fr. Fichter* und *A. Fritsch*, Helv. **6**, 335 (1923); *W. Dietrich*, Helv. **8**, 149 (1925); *J. Böeseken, H. Gelissen*, R. **43**, 869 (1924); *H. Gelissen, P. H. Hermans*, zahlreiche Abhandlungen B. **58** (1925) und **59** (1926); *H. Erlenmeyer*, Helv. **9**, 151, 819 (1926); **10**, 620 (1927).

### *Apparatur.*

Ein Quarzglasrohr von flachgedrückter Form mit zwei runden Enden (Länge des flachen Teils 140 mm, mit beidseits 20 mm langen Ansätzen; Breite 25 mm, Höhe 11 mm; Bodenfläche ca. 35 $cm^2$) und ein dieses umhüllendes Quarzglasrohr von 35 mm Durchmesser und 160 mm Länge werden durch Gummischlauchringe derart mit zwei aus gewöhnlichem Glas angefertigten Endstücken verbunden, dass ein in der Mitte aus Quarzglas bestehender *Liebig*'scher Kühler vorliegt. Die zu belichtende Substanz kommt in dünner Schicht auf den Boden des flachen Innenrohres zu liegen und kann dann, wenn das Kühlwasser durchströmt, ohne die Gefahr einer Erwärmung bis auf einen Abstand von 75 mm dem Quecksilberlichtbogen genähert werden.

Bei einzelnen Versuchen haben wir das Di-benzoyl-peroxyd direkt bestrahlt, indem es in flacher Schicht auf Glasplatten ausgebreitet wurde. Diese Platten aber müssen mindestens 150 mm von der Quarzlampe entfernt bleiben, um Verpuffung zu vermeiden, und auch dann wird eine gewisser Teil des entstehenden Diphenyls durch die Erwärmung verflüchtigt.

Um das sich bildende Kohlendioxyd zu messen, wurde das hintere Ende der Kühlerröhre mit einer Kalilaugewaschflasche, das vordere Ende mit zwei kleinen, mit abgemessenem, frisch titriertem Barytwasser beschicktem Waschfläschchen verbunden. Während der Belichtung wurde langsam ein kohlendioxyd-freier Luftstrom durchgesaugt. Der Rückstand in der Quarzglasröhre wurde zur Aufarbeitung herausgekratzt, und der Rest mit Chloroform herausgelöst.

### *Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch ultraviolettes Licht.*

Schon die ersten Versuche zeigten, dass die Zersetzung schwer bis zu Ende geführt werden kann. Das verwendete Di-benzoyl-peroxyd[1]) wurde vorsichtshalber noch einmal aus Chloroform umkrystallisiert; Smp. 103°, Expl. 104—105°.

0,2761 g Subst. verbrauchten 24,6 $cm^3$ 0,092-n. $Na_2S_2O_3$
$C_{14}H_{10}O_4$ Ber. O 6,609 Gef. O 6,56%
Gehalt an Peroxyd 99,2%

Nach kurzer Belichtung trübt das entweichende Gas die Bariumhydroxydlösung. Aber die anfängliche reichliche Entwicklung von Kohlendioxyd lässt bald nach:

**Tabelle I.**

0,2010 g $C_{14}H_{10}O_4$

| Zeit (Minuten) . . | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 | 180 | 480 | 720 | 1440 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $cm^3$ 0,1-n. $Ba(OH)_2$ Gesamtverbrauch . | 3,2 | 5,7 | 6,3 | 6,7 | 7,0 | 7,25 | 7,45 | 7,65 | 8,20 | 8,65 | 8,70 | 8,80 |
| Prozent der theoretischen Kohlendioxydausbeute. . . | 9,7 | 17,3 | 19,1 | 20,4 | 21,3 | 22,0 | 22,6 | 23,2 | 24,9 | 26,2 | 26,4 | 26,7 |

[1]) Wir verdanken es der Liebenswürdigkeit von Dr. *H. Gelissen* und der Firma *Noury & Van der Lande* in Deventer.

Den Grund erkennt man bei Betrachtung der bestrahlten Substanz ohne weiteres: das Gemisch der Zersetzungsprodukte bildet auf dem unveränderten Di-benzoyl-peroxyd einen zähen, glasigen, zusammenhängenden Überzug, dessen dunkelgelbe Farbe die ultravioletten Strahlen verschluckt und so eine durchgreifende Reaktion verhindert.

Die belichteten Substanzproben aus 20 Versuchen, zusammen 5,2 g, wurden nun ohne Rücksicht auf das noch vorhandene Di-benzoyl-peroxyd mit Wasserdampf destilliert. Dadurch gewinnt man mühelos Diphenyl und Benzoesäure, während ein amorpher harzartiger, in der Hitze dickflüssiger Rückstand im Kolben bleibt. Das erste, sauer reagierende Destillat wird mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei nun reines Diphenyl (0,5 g) übergeht. Smp. 69°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol Smp. 70°.

0,2310 g Subst. gaben 0,7921 g $CO_2$ und 0,1306 g $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{10}$ | Ber. | C 93,46 | H 6,54% |
| | Gef. | „ 93,51 | „ 6,33% |

Durch obige Titrationen und diese Elementaranalyse ist festgestellt, dass das Di-benzoyl-peroxyd unter dem Einfluss des ultravioletten Lichtes nach der *Kolbe*'schen Synthese zerfällt:

$$C_6H_5 \cdot COO \cdot OOC \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2\,CO_2$$

Wir versuchten nun, die quantitativen Ausbeuten, bezogen auf das in Reaktion getretene Di-benzoyl-peroxyd, und die Natur der Nebenprodukte zu ermitteln. Die letzteren sind besonders wichtig, denn bei der thermischen Zersetzung bildet sich unter anderem regelmässig Terphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, dessen Entstehung *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*[1]) durch die Einwirkung von Di-benzoyl-peroxyd auf bereits vorhandenes Diphenyl nach dem R. H.-Schema erklären.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot COO \\ | \\ C_6H_5 \cdot COO \end{matrix} + HC_6H_4 \cdot C_6H_5 = \begin{cases} \xrightarrow{\text{Hauptreaktion}} C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 + CO_2 \\ \xrightarrow{\text{Nebenreaktion}} C_6H_5 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 + C_6H_6 + CO_2 \end{cases}$$

*H. Erlenmeyer*[2]) hat später bewiesen, dass die Entstehung der in reichlicher Menge auftretenden Benzoesäure auf einer davon verschiedenen Reaktion beruht, indem nämlich ein Teil des Peroxyds in Sauerstoff und Benzoesäure-anhydrid zerfällt, worauf der Sauerstoff einen anderen Teil des Peroxyds unter Bildung von Wasser oxydiert und so die Gelegenheit zur Umwandlung des Anhydrids in Benzoesäure bietet.

---

[1]) B. **58**, 285 (1925); **59**, 662 (1925).
[2]) Helv. **10**, 620 (1927).

Wegen der Möglichkeit einer sekundären Reaktion zwischen Dibenzoyl-peroxyd und bereits entstandenem Diphenyl ist die obige Aufarbeitungsmethode mit einer lange fortgesetzten Destillation mit Wasserdampf nicht recht geeignet. Auch gelingt es nur schwer, das Diphenyl aus den dickflüssigen Harzrückständen völlig herauszubekommen. Darum wurde, nach Belichtung und Bestimmung des Kohlendioxyds, das unveränderte Peroxyd durch gelindes Erwärmen (60—70°) mit Aceton-haltiger Kaliumjodidlösung reduziert und in Kaliumbenzoat übergeführt. Die Titration mit 0,1-n. Natriumthiosulfat ergab dann die Menge des noch vorhandenen Peroxyds. Hierauf wurde die Lösung durch einen Alundumtiegel abfiltriert und so Diphenyl und harzige Anteile gesammelt. Die Trennung von Diphenyl und Harz erfolgt durch Destillation im Vakuum.

Das Filtrat vom Diphenyl reagiert sauer, weil es freie Benzoesäure enthält, die mit 0,1-n. Natronlauge titriert werden kann.

In Tabelle II sind 8 solcher Versuche vereinigt; bei den beiden letzten wurde das Di-benzoyl-peroxyd mit der 5-fachen Menge durchsichtigen Quarzpulvers verdünnt und länger belichtet und dadurch völlig zersetzt.

**Tabelle II.**

| Vers. Nr. | Belichtungsdauer Std. | Peroxyd angewandt g | Peroxyd zersetzt g | Peroxyd zersetzt Anteil % | $CO_2$ gef. g | $CO_2$ ber. g | Ausbeute % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6 | 0,2010 | 0,0663 | 33,0 | 0,0190 | 0,0241 | 78,8 |
| 2 | 6 | 0,2227 | 0,0712 | 31,9 | 0,0207 | 0,0259 | 80,0 |
| 3 | 6 | 0,2480 | 0,0769 | 31,1 | 0,0231 | 0,0279 | 82,6 |
| 4 | 6 | 0,2230 | 0,0713 | 32,0 | 0,0208 | 0,0259 | 80,0 |
| 5 | 6 | 0,2475 | 0,0817 | 33,0 | 0,0227 | 0,0297 | 76,4 |
| 6 | 6 | 0,2351 | 0,0776 | 33,0 | 0,0217 | 0,0282 | 77,0 |
| 7 | 12 | 0,2100 | 0,2100 | 100 | 0,0648 | 0,0762 | 85,0 |
| 8 | 12 | 0,2551 | 0,2551 | 100 | 0,0798 | 0,0927 | 86,0 |

Von der Gesamtmenge des bestrahlten Peroxyds der Versuche 1—6, 1,3773 g, waren zersetzt 0,4450 g; das aus den 6 Versuchen isolierte Diphenyl wog 0,21 g, während sich 0,2832 g hätten bilden können. Die Ausbeute betrug also 74,1 % und hielt sich auf derselben Höhe wie die Ausbeute an Kohlendioxyd. Ausserdem blieb im Destillierkölbchen ein Rückstand von 0,039 g oder 8,7 % vom Gewicht des zersetzten Di-benzoyl-peroxyds, so dass mit den etwa 0,06 g freier Benzoesäure, die durch Titration nachgewiesen wurden und die 13,4 % der möglichen Menge ausmachen, unter Zugrundelegung der mittleren Kohlendioxydausbeute (79,1 %) von Versuch 1—6 der Verbleib des verbrauchten Di-benzoyl-peroxyds nachgewiesen ist.

Bei einem grösseren Zersetzungsversuch mit im ganzen 90 g Dibenzoyl-peroxyd, die auf Glasscheiben offen 48 Std. lang belichtet

wurden und bei denen ebenfalls das unzersetzte Peroxyd vor der Aufarbeitung durch Kaliumjodid reduziert wurde, kam ein Teil der in Wasser unlöslichen Stoffe (Diphenyl - harzige Produkte) zur Vakuumdestillation, ein andrer Teil zur Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck. Aber ausser Diphenyl und einem Rest von Benzoesäure liess sich keiner der sonst vermuteten Stoffe wie Terphenyl oder Phenyl-benzoat auffinden. Das „Harz", dessen Menge bei längerer Bestrahlung zunimmt, blieb amorph und gab keine irgend charakterisierbaren Stoffe.

Demnach besteht die im ultravioletten Licht vollzogene Zersetzung, soweit wir bis jetzt ermitteln konnten, zum Unterschied von den Reaktionen, die beim Erwärmen von Di-benzoyl-peroxyd verlaufen, nur in der Zerlegung in Kohlendioxyd und Diphenyl, die — was durch das Vorhandensein freier Benzoesäure bewiesen wird — begleitet ist von der durch *H. Erlenmeyer* nachgewiesenen intramolekularen Oxydation, die eben jene nicht charakterisierbaren Harze liefert.

Dieser Schluss wird bestätigt durch einen Belichtungsversuch mit Di-benzoyl-peroxyd in Chloroform. *J. Böeseken* und *H. Gelissen*[1]) haben durch Erwärmen dieser beiden Stoffe die Synthese der $\omega$-Trichlor-p-toluylsäure vollzogen. Wir bekamen bei der Belichtung wohl eine Kohlendioxydentwicklung, aber die interessante $\omega$-Trichlor-p-toluylsäure, oder ihr Verseifungsprodukt, die Terephtalsäure, liessen sich trotz Verwendung von 30 g Ausgangsmaterial nicht auffinden[2]).

Andrerseits sei angeführt, dass die Zerlegung von Di-benzoyl-peroxyd in Diphenyl und Kohlendioxyd auch gelingt, wenn man das Peroxyd zwischen zwei Glasplatten bringt und mit stillen elektrischen Entladungen behandelt. Auch in diesem Fall wird das Produkt klebrig; die intramolekulare Oxydation und die sie begleitende Harzbildung lässt sich nicht ausschliessen.

Die Ausbeute an Diphenyl ist bei der ultravioletten Belichtung des Di-benzoyl-peroxyds etwas besser als bei der thermischen Zersetzung; *W. Dietrich*[3]) gewann dort im günstigsten Fall 53,4 % der theoretischen Ausbeute, während wir hier in den besten Versuchen über 70 % gekommen sind.

Demnach ist die Zersetzung durch ultraviolettes Licht auch beim Di-benzoyl-peroxyd dazu geeignet, die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese glatter zu vollziehen, als dies durch den Explosionsversuch möglich ist.

---

[1]) R. **43**, 869 (1924).

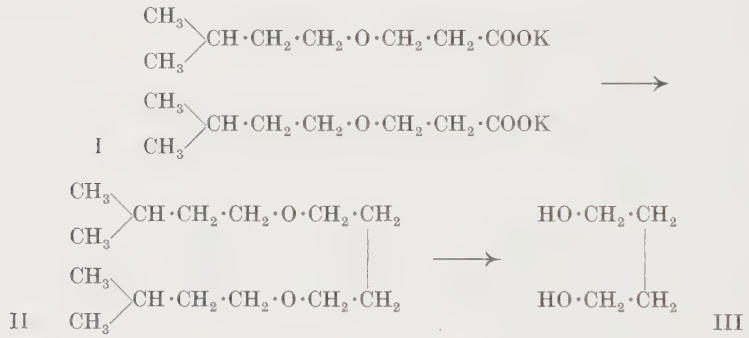
[2]) Es entstanden ausserdem Diphenyl, Hexachloräthan (aus dem Chloroform), Benzoesäure, Benzol (vgl. *H. Erlenmeyer*, Helv. **9**, 151 (1929)) und vermutlich ein Säurechlorid.

[3]) Helv. **8**, 149 (1925).

## Über die *Kolbe*'sche Synthese bei der β-Isoamyl-oxy-propionsäure.

### *1. Einleitung.*

*Jules Hamonet*[1]) hat die Synthese des normalen di-primären Butylen-glykols = Butan-diols-1,4 (III) verwirklicht durch Elektrolyse des Kaliumsalzes der β-Isoamyl-oxy-propionsäure (I), wobei die *Kolbe*'sche Elektrosynthese den Di-isoamyläther des Butan-diols-1,4-(II) ergab:



Die Synthese verläuft nach *Hamonet* mit etwa 50% Ausbeute; analoge Versuche mit γ-Oxybuttersäure schlugen fehl.

Es interessierte uns nun zu prüfen, ob die Elektrosynthese auch im vorliegenden Fall nachgeahmt werden kann durch thermische Zersetzung des entsprechenden Peroxyds.

Die Darstellung der nötigen Ausgangsmaterialien erfolgte auf den von *Hamonet* beschrittenen Wegen.

β-Chlorpropionsäure-isoamylester (IV) entsteht durch viertelstündiges Erwärmen von β-Chlorpropionsäure mit wasserfreiem (Gährungs-) Isoamylalkohol auf 150°, Abdestillieren des abgeschiedenen Wassers im Vakuum bei 40° und Wiederholen der Operationen unter Zusatz von neuem wasserfreien Isoamylalkohol. Sdp.$_{12\,mm}$ 87°; Ausbeute 97%.

---

[1]) C. r. **132**, 259—261 (1901); Bl. [3] **33**, 513 (1905).

Der β-Isoamyl-oxy-propionsäure-isoamylester (V) wird aus dem vorigen durch allmähliches Eintragen in eine gekühlte isoamylalkoholische Lösung von Natrium-isoamylalkoholat und nachheriges Zersetzen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Sdp.$_{12\ mm}$ 125°; Sdp.$_{760\ mm}$ 260—261°. Ausbeute gut.

Der Ester wird mit dem dreifachen Volumen 3-n. Natronlauge[1]) unter starkem Rühren erwärmt, wobei der freiwerdende Isoamylalkohol abdestilliert; die β-Isoamyl-oxy-propionsäure (VI) wird durch Schwefelsäure freigemacht, von der wässrigen Lösung abgetrennt und die letztere zur Gewinnung kleiner gelöster Mengen der Säure mit Äther extrahiert. Sdp.$_{12\ mm}$ 135°; Sdp.$_{750\ mm}$ 250—251°. Ausbeute 80%.

IV. $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$ V. $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$

VI. $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ VII. $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$

VIII $\begin{matrix} C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \\ | \\ C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \end{matrix}$

*2. Darstellung des Peroxyds der β-Isoamyl-oxy-propionsäure.*

β-Isoamyl-oxy-propionyl-chlorid (VII) wird dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Anteilen in β-Isoamyl-oxy-propionsäure. Das Reaktionsprodukt wird zweimal rektifiziert, um alles Phosphoroxychlorid zu entfernen; es siedet unter 12 mm Druck bei 82° und bildet eine stechend riechende farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen auch im zugeschmolzenen Gefäss dunkel färbt.

0,5110 g Subst. gaben bei der Zersetzung mit Wasser 0,4100 g AgCl
0,3820 g Subst. gaben nach *Carius* 0,3001 g AgCl

$C_8H_{15}O_2Cl$ Ber. Cl 19,86%
Gef. „ 19,85; 19,44%

Di-(β-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd-(VIII). Di besten Ausbeuten ergibt die Behandlung einer Mischung von je 2,5 g β-Isoamyl-oxy-propionyl-chlorid und 2,27 g Pyridin[2]) mit tropfenweisem Zusatz von 1,2 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd unter wirksamer Rührung und Kühlung. Nachher wird das Pyridin mit verdünnter Salzsäure aufgelöst, und das sich abscheidende Peroxyd im Vakuumexsikkator bei 30° getrocknet; Ausbeute 2,1 g. Zur Titration wurde die Substanz in Aceton gelöst und unter gelinder Erwärmung in einer Stöpselflasche mit angesäuerter Kaliumjodidlösung in Reaktion gebracht. Es ist wahrscheinlich, dass das Peroxyd infolge der Einwirkung des Wassers stets etwas Persäure enthält. Ein Tropfen des Peroxyds, auf dem Spatel erhitzt, verpufft unter Feuererscheinung.

0,4898 g Subst. verbrauchten 25,11 cm³ 0,1005-n. $Na_2S_2O_3$

$C_{11}H_{30}O_6$ Ber. akt. O 5,03%
Gef. „ „ 4,12%
Peroxydgehalt 81,9 %

---

[1]) statt der von *J. Hamonet* verwendeten, langsam wirkenden Natriumcarbonatlösung.

[2]) Vgl. *H. Gelissen*, Proefschrift, Delft 1925, S. 45.

*β*-Isoamyl-oxy-propionamid (IX). Um das Di-(*β*-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd zu charakterisieren, unterwarfen wir es der von *H. Gelissen*[1]) mit soviel Erfolg an Peroxyden studierten Aminolyse nach

$$\begin{matrix} C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \\ | \\ C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOOH \\ C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CONH_2, \\ IX \end{matrix}$$

indem je 0,52 g Peroxyd (Gehalt 72,7 %) mit 0,8 g 25-proz. Ammoniaklösung geschüttelt wurden, bis alles klar gelöst war; während der Reaktion entweicht reichlich Stickstoff infolge Oxydation des Ammoniaks durch die Persäure. Durch Extraktion mit Äther wird das *β*-Isoamyl-oxy-propionamid isoliert, das nach dem Umkrystallisieren aus warmem Alkohol weisse, seidenglänzende Blättchen vom Smp. 65° bildet. Ausbeute je 0,15 g.

0,3044 g Subst. gaben 0,6730 g $CO_2$ und 0,2931 g $H_2O$
0,3660 g Subst. gaben 29,0 cm³ $N_2$ (18°, 734 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{17}O_2N$ | Ber. | C 60,32 | H 10,77 | N 8,80% |
| | Gef. | „ 60,29 | „ 10,74 | „ 8,78% |

*3. Thermische Zersetzung des Di-(β-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyds.*

Kohlendioxydbestimmung. Das Di-(*β*-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd wurde in dünnwandigen Glasgefässen abgewogen, in eine Bronzebombe von ca. 110 cm³ Inhalt eingeschlossen und durch Eintauchen in eine 300° heisses Ölbad explodiert. Das entstandene Gas wurde durch Öffnen des *Le Rossignol*-Ventils abgelassen. Die Bronzebombe trägt ein bis zum Boden reichendes Rohr mit einem zweiten Feinregulierhahn, mit Hilfe dessen nach erzieltem Druckausgleich das Lumen der Bombe mit kohlendioxydfreier Luft ausgewaschen wurde. Die qualitative Untersuchung der Explosionsgase ergab neben dem Hauptbestandteil Kohlendioxyd etwas Kohlenoxyd und ganz wenig Äthylen. Die quantitative Bestimmung des Kohlendioxyds im Kaliapparat wurde in einer Reihe von Versuchen jeweils mit frisch analysiertem Peroxyd durchgeführt und ergab beispielsweise:

0,4021 g Subst. verbrauchten 22,58 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

| | | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{30}O_6$ | Ber. akt. | „ 5,03% |
| | Gef. | „ „ 4,49% |

Peroxydgehalt 89,3%

5,0177 g Subst. gaben bei der Explosion 1,0460 g $CO_2$

| | | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{30}O_6$ | Ber. $CO_2$ theor. | 1,3874 g |
| | Ber. bei 89,3% Gehalt | 1,2389 g |

Ausbeute 84,3%

[1]) *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, B. **59**, 67 (1926).

Di-isoamyläther des Butan-diol-1,4 aus Di-(β-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd. Die Rückstände in der Bombe von drei Explosionsversuchen mit je 4,5 g Peroxyd (85% Gehalt) wurden mit Äther aufgenommen, von Verunreinigungen abfiltriert, mit Sodalösung geschüttelt zur Entfernung von β-Isoamyl-oxy-propionsäure (ca. 2 g) und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers das hinterbleibende Öl (9,5 g) zuerst unter gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum fraktioniert.

I. 0,2 g Isovaleraldehyd, Sdp. ca. 100°, kenntlich am Geruch und an der Bildung einer Natriumbisulfitverbindung;

II. 1,8 g Isoamylalkohol, Sdp. 130°;

III. 0,25 g β-Isoamyl-oxy-propionsäure-isoamylester, Sdp.$_{12\,mm}$ 122—125°.

0,2301 g Subst. gaben 0,7500 g $CO_2$ und 0,2310 g $H_2O$

$C_{13}H_{26}O_3$ Ber. C 67,66 H 11,39%
Gef. „ 67,55 „ 11,28%

IV. 2,0 g Sdp.$_{12\,mm}$ 125—130°
V. 4,12 g Sdp.$_{12\,mm}$ 130—135° } 6,12 g Di-isoamyläther des Butan-diol-1,4.

Vorfraktion: 0,1101 g Subst. gaben 0,2950 g $CO_2$ und 0,1279 g $H_2O$

$C_{14}H_{30}O_2$ Ber. C 72,97 H 13,13%
Gef. „ 73,07 „ 12,99%

Hauptfraktion: 0,1011 g Subst. gaben 0,2706 g $CO_2$ und 0,1170 g $H_2O$
0,1213 g Subst. gaben 0,3240 g $CO_2$ und 0,1170 g $H_2O$

$C_{14}H_{30}O_2$ Ber. C 72,97 H 13,13%
Gef. „ 72,99; 72,84 „ 12,95; 12,91%

Die Hauptreaktion bei der explosiven Zersetzung des Di-(β-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyds verläuft demgemäss nach

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \\ | \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix} + 2\,CO_2$$

und zwar geht sie angesichts der komplizierten Molekel bemerkenswert glatt; die erhaltenen 6,12 g Di-isoamyläther des Butan-diol-1,4 betragen 73% der theoretischen Ausbeute (8,3 g) aus den angewandten 13,5 g Peroxyd (85-proz.).

Das Nebenprodukt Isoamylalkohol entstammt einer Spaltung der Molekel an der Alkyloxygruppe, und der Isovaleraldehyd ist aus dem Alkohol infolge von Oxydation durch das Peroxyd oder die Persäure entstanden; der Ester (X) kann durch Reaktion zwischen dem Alkohol und dem Peroxyd sich gebildet haben:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \\ | \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO\end{matrix} + \begin{matrix}OH \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix} \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOOH$$
$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO\cdot C_5H_{11} \quad X$$

1,4-Di-jodbutan. Zur näheren Charakterisierung des durch Explosion erhaltenen Butan-diol-1,4-di-isoamyläthers wurden 4 g desselben unter Kühlung mit Jodwasserstoffgas gesättigt; sie gingen dadurch nach *J. Hamonet*[1]) unter Abspaltung von Isoamyljodid über in 1,4-Di-jodbutan. Ausbeute 4,2 g; Sdp.$_{15\ mm}$ 125—127°; Smp. + 6°; wird beim Stehen braun.

0,2838 g Subst. gaben nach *Carius* 0,4290 g AgJ

$C_4H_8J_2$ Ber. J 81,90%
Gef. „ 81,70%

Butan-diol-1,4-dibenzoat. 2 g des eben beschriebenen 1,4-Di-jodbutans wurden in 30 g Äther gelöst und nach *J. Hamonet* mit Silberbenzoat (3 g) am Rückflusskühler erwärmt, dann vom festen Rückstand getrennt, mit Thiosulfat von Jod befreit, hierauf der Äther verdunstet und der krystallisierte Rückstand nochmals aus Äther und etwas Alkohol umkrystallisiert. Smp. 82°.

0,4000 g Subst. gaben 1,0620 g $CO_2$ und 0,2160 g $H_2O$

$C_{18}H_{18}O_4$ Ber. C 72,45 H 6,08%
Gef. „ 72,40 „ 6,04%

### *4. Zusammenfassung.*

Die von *J. Hamonet* entdeckte *Kolbe*'sche Elektrosynthese des Di-isoamyläthers des Butan-diol-1,4 lässt sich durch Darstellung des Di-(β-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyds und explosive Zersetzung desselben rein chemisch nachahmen, und zwar in recht glattem Verlauf, was als weitere Stütze der Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Elektrosynthese betrachtet werden darf.

[1]) loc. cit.

## Curriculum vitae.

Ich, Albert Schnider, wurde am 4. August 1899 in Bern geboren als Sohn des Emil Schnider von Basel, Telegraphist, und seiner Frau Thusnelda, geb. Schittenhelm, von Bern. Ich besuchte die Basler Primar- und Untere und Obere Realschule; im Herbst 1920 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich hierauf an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für Anorganische Chemie bei Hrn. Prof. Dr. Fr. Fichter, wo ich nebenbei mehrere Jahre lang den Posten eines Sekretärs versah, und dann in der Anstalt für Organische Chemie bei Hrn. Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommersemester 1924 bestand ich das Vorexamen in anorganischer, analytischer und physikalischer Chemie und im Wintersemester 1927 dasjenige in organischer Chemie.

Vorliegende Doktorarbeit wurde in der Anstalt für Anorganische Chemie unter Hrn. Prof. Dr. Fr. Fichter ausgeführt; es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für seine vielen Anregungen und Ratschläge sowie für sein besonderes Wohlwollen meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Mohrmann, F. Jaeger, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, H. Schmalenbach, O. Spiess, W. Kuhn, H. Veillon, und H. Zickendraht. In letzter Zeit auch von H. Erlenmeyer und P. Vosseler.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.